

УДК 669.14:669.788.001.5

Ткаченко К.И.<sup>1</sup>, Ткаченко И.Ф.<sup>2</sup>, Русецкий В.А.<sup>3</sup>

### ОСОБЕННОСТИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ $\gamma$ -Fe

*Исследовано влияние дополнительного легирования бинарного ( $\gamma$ Fe+2 %Mn) – раствора одним из элементов: Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Nb и Zr на его термодинамические характеристики при  $T = 1200$  К. В рамках теории регулярных растворов рассчитаны значения основных термодинамических параметров бинарного  $\gamma$ Fe+Mn и тройных  $\gamma$ Fe+Mn+Me твердых растворов. Определены особенности взаимодействия атомов исследованных металлов и характер их влияния на стабильность аустенита.*

Повышение эффективности использования легирующих элементов при создании новых сталей ответственного назначения являются одной из важных задач теоретического и прикладного материаловедения. Решение ее на данном этапе развития научных исследований невозможно без дальнейшего более углубленного изучения микро- и субмикро-, а также наноструктурного состояния как сплава в целом, так и его фазовых составляющих. Основной структурной составляющей большинства сплавов является, как известно, твердые растворы. Их кристаллическое строение, микро, а также субструктурные характеристики и их влияние на свойства сплавов достаточно хорошо изучены и широко используются при разработке новых сплавов. Вместе с тем, в настоящее время совершенно недостаточно внимания уделяется изучению состояния твердых растворов на нанометрическом уровне. Выбор системы легирования, определение оптимального содержания элементов и другие вопросы рассматриваются на основе эмпирических данных без учета характера и уровня взаимодействия атомов элементов, присутствующих в сплавах. Такие вопросы, очевидно, должны рассматриваться в рамках современных термодинамических теорий с применением фундаментальных данных о физико-химических свойствах элементов и электронном строении их атомов.

Цель настоящей работы – расчетное определение термодинамических характеристик двойного Fe+Mn и тройных Fe+Mn+Me твердых растворов, а также параметров взаимодействия их атомов в высокотемпературной  $\gamma$ Fe-области, в рамках совершенствования научно-обоснованного подхода к выбору систем легирования сталей.

В качестве базового состава выбран двухкомпонентный сплав Fe+Mn, содержащий 98 %Fe + 2 %Mn, который при 1200 К представляет собой разбавленный  $\gamma$  – твердый раствор. Исследование заключалось в определении изменений термодинамических параметров твердого раствора при указанной температуре, вызванных введением в двойной сплав  $\gamma$ Fe+Mn - третьего компонента из группы наиболее применяемых при производстве легированных сталей: Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Zr, в количестве одного атомного процента. В приближении теории регулярных растворов (ТРР), основные термодинамические характеристики, определяющие состояние твердого раствора и поведение отдельных компонентов, можно рассчитать на основе величины теплоты смешения  $\Delta H^{см}$  [1]. Согласно ТРР, эта характеристика определяется суммарным числом связей разноименных атомов, расположенных в вершинах координатного многогранника, образованного  $Z$  – атомами вокруг центрального атома. В таком случае, теплота смешения в расчете на один моль бинарного раствора A+B определяется выражением:

$$\Delta H_{AB}^{см} = Z \cdot q_{AB} \cdot X_A \cdot (1 - X_A), \quad (1)$$

где  $q_{AB}$  – энергия взаимообмена, расчет которой выполняется на основе данных о парном взаимодействии атомов A-A, B-B и A-B;

$X_A$  – атомная доля компонента B в растворе.

Трудности использования ТРР для анализа твердых растворов связаны с отсутствием надежных методик экспериментального или расчетного определения энергии взаимообмена  $q_{AB}$ .

<sup>1</sup>ПГТУ, аспирант

<sup>2</sup>ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

<sup>3</sup>ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

В работе [2], расчеты величины  $q_{AB}$  для бинарных твердых растворов Fe-Me выполнены в рамках теории электронного резонанса Паулинга, согласно которой металлическая связь рассматривается как ковалентная связь, характеристикой которой является отношение числа валентных электронов  $V$  к числу ближайших соседей  $Z$ . Стабильность металлических структур достигается при  $V/Z = n \approx 1/2$ . Учитывая то, что прочность межатомной связи определяется теплотой сублимации  $H_{суб}^{Me}$ , для одного моля двойного твердого раствора замещения эта величина может быть представлена уравнением:

$$H_{суб}^{Me} = N_0 \cdot [h_i \cdot (1 - C_j) + C_j \cdot h_j] \cdot [V_i \cdot (1 - C_j) + V_j \cdot C_j], \quad (2)$$

где  $h$  – теплота сублимации, приходящаяся на один электрон;

$C_i, C_j$  – концентрации компонентов в двойном растворе;  $V$  – число электронов связи.

Далее, теплота смешения одного моля двойного раствора определяется выражением:

$$\Delta H_{ij} = \left\{ H_{суб}^p - [H_{суб}^i \cdot (1 - C_j) + H_{суб}^j \cdot (1 - C_i)] \right\}, \quad (3)$$

Очевидно, что в случае двойного раствора в качестве растворителя выступает чистый компонент. При использовании такого подхода к тройным сплавам  $Me_1+Me_2+Me_3$ , в качестве растворителя принимается разбавленный раствор  $Me_1+Me_2$ , в который дополнительно вводится третий компонент  $Me_3$ . Таким образом, трехкомпонентный сплав рассматривается, как псевдобинарная система, состоящая из базового раствора состава  $(C_{Me1} + C_{Me2})$  и дополнительно вводимого компонента  $Me_3$  в количестве  $C_{Me3} \ll 1$  при выполнении условий  $C_{Me1}/C_{Me2} = Const$  и  $C_{Me1} + C_{Me2} + C_{Me3} = 1$ .

Для исследования в данной работе выбрана псевдобинарная система легирования, включающая в качестве растворителя двойной разбавленный твердый раствор, содержащий 99 %(ат.)  $\gamma$ Fe и 1 %(ат.) одного из элементов группы Ti, V, Cr, Co, Mo, Nb, Zr. Вторым компонентом псевдобинарной системы является марганец в количестве 2 % (ат.). В таком случае уравнение, используемое для определения теплоты сублимации тройного раствора, будет иметь вид:

$$H_{суб}^p = [(0,99 \cdot h_{Fe} + 0,01 \cdot h_{Me}) \cdot 0,98 + 0,02 \cdot h_{Mn}] \cdot [(0,99 \cdot V_{Fe} + 0,01 \cdot V_{Me}) \cdot 0,98 + 0,02 \cdot V_{Mn}] \quad (4)$$

а теплота смешения тройного раствора рассчитывается с помощью уравнения:

$$\Delta H_{тр}^{см} = H_{суб}^z - C_{Fe} \cdot H_{суб}^{Fe} - C_{Mn} \cdot H_{суб}^{Mn} - C_{Me_3} \cdot H_{суб}^{Me_3} \quad (5)$$

Исходные данные для расчета этой величины взяты из источников [3, 4] и представлены в таблице 1. Там же приведены результаты определения  $\Delta H_{тр}^{см}$  и других параметров, характеризующих состояние растворов Fe+Mn+Me и Fe+Mn при 1200 К.

Таблица 1 – Расчетные термодинамические характеристики твердых растворов Fe+Mn и Fe+Mn+Me

Сплавы	$\Delta H^{см}$ , кДж/моль	$Q^{см}$ , кДж/моль	$\ln \gamma_{Mn}^\infty$	$\varepsilon_{Mn}^{Mn}$	$\ln \gamma_{Mn}$	$\gamma_{Mn}$
1	2	3	4	5	6	7
Двойная система Fe – Mn						
Fe - Mn	+ 0,048	+ 2,47	-0,17	+ 0,34	-0,163	0,849
Тройные системы Fe – Mn – Me						
Fe - Mn - Ti	-0,70	-35,71	-2,42	+ 4,84	-1,97	0,098
Fe - Mn - V	- 0,401	- 20, 46	-1,43	+ 2,86	- 1,373	0,253
Fe - Mn - Cr	-2,87	- 146,28	-9,92	+ 19,85	- 9,523	$7,3 \cdot 10^{-5}$
Fe - Mn - Co	0	0	0	0	0	1
Fe - Mn - Ni	- 0,05	-2,55	-0,17	+ 0,34	-0,163	0,849
Fe - Mn - Cu	+ 0,104	+ 5,306	+ 0,36	-0,72	+ 0,345	1,412
Fe - Mn - Zr	-1,25	- 63,84	-4,33	+ 8,66	-4,15	0,016
Fe - Mn - Nb	-0,401	- 20,46	-1,39	+ 2,78	- 1,334	0,263
Fe - Mn - Mo	-0,51	- 26,02	-1,76	+ 3,52	-1,69	0,185

Приведенные в таблице данные по существу отражают влияние каждого в отдельности элемента из ряда: Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Nb, Zr на теплоту и энергию смешения  $Q_{Fe-Mn}$ , а также на термодинамические характеристики марганца в тройном (Fe+Mn+Me) – растворе: параметры нулевого  $\ln \gamma_{Mn}^\infty$  и первого  $\varepsilon_{Mn}^{Mn}$ -порядка, коэффициент активности Mn. Как известно, главным параметром ТРР, которой определяют характер и уровень взаимодействия атомов растворителя и растворенного компонента, является энергия смешения  $Q_{Fe-Mn}^{см}$ . Из данных в колонке 3 видно, что

для двойной системы Fe-Mn эта величина составляет 2,47кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с данными [4] для расплава Fe-Mn. Положительное значение  $Q_{\text{Fe-Mn}}^{\text{см}}$  указывает на то, что атомы Mn-Mn в твердом растворе отталкиваются между собой и притягиваются в парах Fe-Mn.

Из данных, относящихся к тройным системам, следует, что в присутствии элементов: Ti, V, Mo, Zr, Nb, и особенно Cr, величина  $Q_{\text{Fe-Me}}$  меняет знак и резко возрастает по абсолютной величине, что указывает на изменение характера и уровня взаимодействия в твердых растворах. Слабо в этом отношении влияют: Co, Ni, Cu. Приведенные в колонке 5 значения параметра  $\varepsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$  для сплавов Fe-Mn и Fe-Mn-Ni практически совпадают, что вполне согласуется с известными данными об аналогичном характере поведения атомов этих элементов в соответствующих твердых растворах. Положительное значение  $\varepsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$  сохраняется и при добавке к Fe-Mn сплаву V, Nb, Mo, Ti, Zn, Cr, что отвечает усилению отталкивающего взаимодействия одноименных атомов Mn-Mn. Из данных колонки 5 следует также, что только в системе Fe-Mn-Cu имеет место  $\varepsilon_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} < 0$ . Это указывает на усиление межатомного взаимодействия в Mn-Mn-парах и ослабление взаимодействия Mn с атомами растворителя.

Расчетные данные, приведенные в колонке 7, отражают влияние перечисленных выше элементов на коэффициент активности марганца в тройных Fe-Mn-Me-растворах. В двойном Fe-Mn-сплаве  $\gamma_{\text{Mn}} \approx 0,85$ , что близко к значению, соответствующему идеальному раствору. Такое же значение  $\gamma_{\text{Mn}}$  получено для системы Fe-Mn-Ni. В тройном сплаве Fe-Mn-Co значение  $\gamma_{\text{Mn}} = 1$ , что свидетельствует о слабом повышении активности марганца в присутствии Co. Положительное отклонение от идеальности,  $\gamma_{\text{Mn}} > 1$ , наблюдается в тройной системе Fe-Mn-Cu. В сплавах Fe-Mn, дополнительно легированных Ti, V, Zr, Mo, Nb и особенно Cr, получено  $\gamma_{\text{Mn}} \ll 0$ . Это можно объяснить сильным ослаблением взаимодействия атомов Mn-Mn в присутствии выше перечисленных элементов.

Учитывая то, что коэффициент активности компонента в растворе определяет уровень избыточной молярной свободной энергии, с помощью соотношения  $\Delta G_{\text{Mn}}^{\text{изб}} = R \cdot T \cdot \ln \gamma_{\text{Mn}}$  можно оценить характер и уровень влияния перечисленных выше элементов на относительную стабильность ( $\gamma_{\text{Fe}+2\% \text{Mn}}$ ) сплава при 1200 К. Из данных, приведенных в колонке 6, видно, что для всех дополнительно вводимых элементов, за исключением Cu и Co, величины  $\gamma_{\text{Mn}} < 1$  и  $\ln \gamma_{\text{Mn}} < 0$ , что соответствует условию отрицательного отклонения от идеального раствора. Соответствующее этому случаю  $\Delta G_{\text{Mn}}^{\text{изб}} < 0$  свидетельствует о стабилизирующем влиянии элементов: Ti, V, Cr, Ni, Zr, Nb и Mo на твердый ( $\gamma_{\text{Fe}+2\% \text{Mn}}$ ) - раствор при 1200 К. Наиболее сильное стабилизирующее действие оказывает Cr, за ним следует Zr, затем Ti и Mo. Для элементов Ni и Co, величина  $\gamma_{\text{Mn}}$  равна соответственно 0,85 и 1,0, что отвечает условию идеальности и  $\Delta G_{\text{Mn}}^{\text{изб}} \approx 0$ . В отличие от прочих элементов, для Cu:  $\gamma = 1,4$  и  $\ln \gamma = +0,345$ . Таким параметрам соответствует  $\Delta G_{\text{Mn}}^{\text{изб}} = 5$  кДж/моль, характеризующее сравнительно высокий уровень дестабилизации ( $\gamma_{\text{Fe}+2\% \text{Mn}}$ ) – твердого раствора. Отмеченную особенность влияния Cu следует учитывать при выборе состава стали с заданным уровнем метастабильности аустенита.

#### Выводы

1. В приближении теории регулярных растворов выполнены расчеты термодинамических характеристик твердого ( $\gamma_{\text{Fe}+2\% \text{Mn}}$ ) – раствора при 1200 К, дополнительно легированного каждым из элементов в отдельности из группы: Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Nb и Zr.
2. Установлено, что раствор базового состава ( $\gamma_{\text{Fe}+2\% \text{Mn}}$ ) при  $T = 1200$  К имеет значение  $\gamma_{\text{Mn}} \approx 0,85$ , что близко к такому показателю для идеального раствора.
3. Показано, что из перечисленного ряда элементов все, за исключением Cu, снижают  $\gamma_{\text{Mn}}$  до уровня  $< 1$ ; в максимальной степени снижают  $\gamma_{\text{Mn}}$  элементы: Ti, Cr и Zr; практически не влияют Co и Ni и существенно повышает  $\gamma_{\text{Mn}}$  Cu (до 1,40), что соответствует повышению избыточной свободной энергии до уровня  $\Delta G_{\text{Mn}}^{\text{изб}} = 5$  кДж/моль.

#### Перечень ссылок

1. Льюис Р. Химическая термодинамика материалов: пер. с англ. / Р. Льюис – М.: Металлургия, 1989. – 502 с.
2. Ткаченко К.И. Розрахунки параметрів міжатомної взаємодії в бінарних Fe – Me твердих розчинах на основі атомних характеристик елементів / К.И. Ткаченко // Научные проблемы современной металлургии: Сб. науч. тр. – Мариуполь, ПГТУ: 2007. – С. 249 – 260
3. <http://www.physics.nist.gov>
4. Термодинамика металлургических расплавов / Т.Г. Сабирзянов, В.И. Бондарь, Т.М. Чаудри, Е.В. Протопопов, П.С. Харлашин. – Мариуполь: ПГТУ, 2004. – 264с.

Рецензент: В.Г. Ефременко  
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 17.02.2009